






Method for treating ferrous alloy parts in order to improve the rubbing properties thereof without causing hardness loss or deformation

Patent number: FR2823227
Publication date: 2002-10-11
Inventor: CHOMER STEPHANE; TERRAT JEAN PAUL
Applicant: CT STEPHANOIS DE RECH S MECANI (FR)
Classification:
- international: **C25D9/04; C25D9/00;** (IPC1-7): C23C30/00;
C04B35/547
- european: C25D9/04
Application number: FR20010004580 20010404
Priority number(s): FR20010004580 20010404

Also published as:

 WO02081769 (A3)
 WO02081769 (A2)
 EP1386018 (A3)
 EP1386018 (A2)
 US2004146753 (A1)

[more >>](#)[Report a data error here](#)**Abstract of FR2823227**

The invention relates to a method for obtaining a ferrous alloy part that supports a very high seizure load with very low dispersion. The inventive method consists in covering said part with an iron sulphide coating having an appropriate thickness and Fe/S ratio. Said method is characterised in that the coating is selected from among those with surfaces having a fractal dimension that is at least equal to 2.6. The invention also relates to the parts obtained using said method.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :

2 823 227

(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②① N° d'enregistrement national :

01 04580

⑤① Int Cl⁷ : C 23 C 30/00, C 04 B 35/547

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 04.04.01.

③③ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 11.10.02 Bulletin 02/41.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : CENTRE STEPHANOIS DE
RECHERCHES MECANIKES HYDROMECHANIQUE
ETFROTTEMENT Société anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : CHOMER STEPHANE et TERRAT
JEAN PAUL.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : CABINET BONNET THIRION.

⑤④ PROCÉDE DE TRAITEMENT DE PIÉCES EN ALLIAGE FERREUX POUR AMÉLIORER LEURS PROPRIÉTÉS
FROTTANTES, SANS PERTE DE LEUR DURETÉ NI DÉFORMATION.

⑤⑦ Procédé d'obtention d'une pièce en alliage ferreux
supportant une charge de grippage très élevée avec une
dispersion très faible, consistant à déposer sur ladite pièce
un revêtement de sulfure de fer ayant une épaisseur et un
rapport Fe/ S appropriés, caractérisé en ce que l'on sélectionne le revêtement parmi ceux dont la surface a une dimension fractale au moins égale à 2, 6.
Pièces obtenues selon ce procédé.

FR 2 823 227 - A1



5

La présente invention concerne un procédé de traitement de pièces en alliage ferreux pour améliorer leurs propriétés frottantes, principalement leur résistance au grippage et au collage, sans risque de perte de leur dureté ni de
10 déformation.

L'invention s'applique aux pièces en acier ou en fonte à hautes caractéristiques mécaniques, c'est-à-dire, dont la température de revenu est inférieure à 200°C.

L'homme du métier sait que deux pièces en acier frottant l'une contre
15 l'autre en l'absence de lubrifiant vont gripper très rapidement. L'homme du métier sait également que le rôle des lubrifiants consiste à séparer les surfaces en contact par un film qui favorise le glissement et l'élimination des calories. Le film de lubrifiant permet de prévenir l'apparition des micro soudures responsables du grippage et du transfert de matière.

20 Pour être efficace, le film de lubrifiant doit avoir une épaisseur supérieure à la hauteur des rugosités de surface. L'épaisseur du film dépend en grande partie des propriétés physico-chimiques superficielles et de la morphologie des surfaces à l'échelle microscopique. Cependant, l'acier brut d'usinage a des caractéristiques de surface telles que l'épaisseur des films de
25 lubrifiant est généralement insuffisante pour assurer une lubrification continue lorsque les charges ou les vitesses deviennent importantes.

Des traitements à la surface des aciers ont été mis au point dans le but d'améliorer soit l'absorption du lubrifiant soit les caractéristiques anti-soudure ou encore les deux à la fois.

30 Deux catégories de traitement sont aujourd'hui utilisées dans l'industrie mécanique pour améliorer la rétention de lubrifiant : la phosphatation et la sulfuration à basse température. La phosphatation est principalement destinée

à accroître la résistance au grippage des contacts lubrifiés, la sulfuration confère en plus des propriétés d'inhibition de soudure à la surface grâce à la formation de sulfure de fer (FeS hexagonal), et les propriétés anti-grippage sont alors supérieures à celles obtenues avec la phosphatation.

5 Les propriétés physico-chimiques de composés tels le phosphate de fer ou le sulfure de fer sont à l'origine du meilleur mouillage des lubrifiants, l'énergie superficielle de ces constituants étant bien supérieure à celle de l'acier. Ces constituants présentent en outre une faible résistance au cisaillement ainsi qu'une excellente aptitude à l'accommodation, ce qui leur
10 permet d'améliorer les conditions de rodage et la tenue à l'usure des contacts soumis à la fatigue de surface.

La sulfuration électrolytique en sels fondus dans une saumure est enseignée dans le FR-A-1 406 530.

15 La sulfuration à basse température est réalisée dans un mélange de sels fondus à une température autour de 200°C avec l'assistance d'un électrolyse anodique conduisant à la formation de sulfure de fer hexagonal FeS. Ce dernier procédé est enseigné dans le brevet de la Demanderesse FR-A-2 050 754.

Néanmoins, les pièces comportant un revêtement selon l'art antérieur ne
20 répondent plus aux nouvelles exigences, en particulier en ce qui concerne les mécanismes mis en œuvre dans les nouvelles générations de moteurs à injection directe.

Un objet de l'invention est d'obtenir des pièces en alliage ferreux ayant des propriétés frottantes améliorées dans des conditions extrêmes de pression
25 et de vitesse, principalement leur résistance au grippage et au collage sans perte de leur dureté ni déformation.

Cet objet, ainsi que d'autres qui apparaîtront à la lecture de la description ci-après, est satisfait par le procédé de la présente invention.

La Demanderesse a constaté de façon surprenante que pour des pièces
30 en alliage ferreux comportant un revêtement en sulfure de fer, la dimension fractale de la surface du revêtement de sulfure de fer jouait un rôle

prépondérant, et en tout cas bien plus influent que celui de la stœchiométrie, de la structure cristalline ou encore de la pureté.

La Demanderesse a donc mis au point un procédé d'obtention d'une pièce en alliage ferreux supportant une charge de grippage très élevée avec
5 une dispersion très faible ainsi qu'un nombre de cycles élevé, consistant à déposer sur ladite pièce un revêtement de sulfure de fer ayant une épaisseur et un rapport Fe/S appropriés, caractérisé en ce que l'on sélectionne le revêtement parmi ceux dont la surface a une dimension fractale au moins égale à 2,6.

10 Par exemple, les pièces obtenues selon le procédé de la présente invention supportent une charge de grippage selon le test sur machine FAVILLE LEVALLY selon la norme ASTM-D-2670 au moins égale à environ 3000 daN avec une tolérance au plus égale à environ 5 % et un nombre de cycles selon le test de Hamsler au moins égal à environ 300.

15 L'homme du métier déterminera aisément l'épaisseur et le rapport Fe/S appropriés. Comme le montrent les Exemples ci-après, une épaisseur trop faible est insuffisante pour garantir la résistance au grippage malgré une dimension fractale au moins égale à 2,6, et une épaisseur trop élevée empêche d'obtenir une dimension fractale au moins égale à 2,6. Ces paramètres devront
20 être ajustés expérimentalement, au cas par cas.

Avantageusement, on sélectionne le revêtement parmi ceux dont la surface a une dimension fractale comprise entre 2,65 et 2,75.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, on sélectionne le revêtement parmi ceux ayant une stœchiométrie correspondant à un rapport
25 Fe/S compris entre environ 0,69 et 0,85.

Le revêtement sera également favorablement sélectionné parmi ceux ayant une épaisseur inférieure à environ 15 μm , mieux encore, inférieure à environ 6 μm .

La dimension fractale est obtenue à partir d'un rugosimètre, par exemple
30 un rugosimètre 3D de type confocal sans contact dont les caractéristiques sont les suivantes :

Résolution latérale	300 nm
Résolution verticale	30 nm
Débattement vertical	1 mm

Les données obtenues à l'aide du rugosimètre sont ensuite introduites dans un algorithme de calcul spécifique qui en extrait les grandeurs mathématiques nécessaires à l'obtention de la dimension fractale.

5 Il faut noter que l'usage d'un rugosimètre de grande résolution est essentiel pour garantir une mesure précise de la dimension fractale. Il est également important d'utiliser un rugosimètre sans contact pour garantir qu'aucune modification de la morphologie de surface n'a été produite lors de la mesure des profils de rugosité.

10 Les revêtements en sulfure de fer des pièces en alliage ferreux sont obtenus par des traitements connus de l'homme du métier, par exemple par sulfuration électrolytique en bain de sels fondus selon brevet FR-A-1 406 530, ou bien sulfuration dans une saumure ou encore sulfuration en bain de sels comme la Demanderesse l'a démontré dans ses expérimentations.

15 La présente invention concerne également les pièces sélectionnées selon le procédé décrit.

Les Exemples suivants illustrent l'invention de façon non limitative.

Exemple 1

20 Des éprouvettes cylindriques (cylindres) de diamètre 6,35 mm et de hauteur 40 mm en acier 16 NC6 cimenté trempé rectifié ont été traitées dans les conditions ci-dessous :

Condition 1 : Sulfuration électrolytique en sels fondus selon brevet FR-A-1 406 530

- 25
- Température de traitement : 190°C
 - Temps d'immersion : 15 minutes
 - Composition de la saumure (% massique) :
 $\text{SCN}^- = 62,75 \%$
 $\text{Na}^+ = 7,1 \%$
 $\text{K}^+ = 30,15 \%$

- Densité de courant : 2,8 à 3,2 A/dm²

Condition 2 : Sulfuration dans une saumure

- Température de traitement : 100 à 135°C

- Temps d'immersion : 3 à 10 heures

5 - Composition de la saumure (% massique) : $\text{OH}^- = 8,50 \%$
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 12,10 \%$
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 8,86 \%$
 $\text{Cl}^- = 1,52 \%$
 $\text{Na}^+ = 19,02 \%$

10 Condition 3 : Sulfuration en bain de sels

- Température de traitement : 180 à 280° C

- Temps d'immersion : 1,5 à 3 heures

15 - Composition de la saumure (% massique) : $\text{OH}^- = 2,10 \%$
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-} = 24,20 \%$
 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 17,75 \%$
 $\text{HSO}_4^- = 33,75 \%$
 $\text{NH}_4^+ = 6,25 \%$
 $\text{Na}^+ = 15,95 \%$

20 Après traitement, les éprouvettes comportent un revêtement de sulfure de fer. Les éprouvettes sont ensuite huilées puis soumises au test sur machine FAVILLE LEVALLY (selon ASTM-D-2670) en faisant tourner le cylindre traité entre deux mors en acier 16NC6 cémenté et trempé sans traitement supplémentaire. Le test consiste à faire croître la charge appliquée sur le cylindre jusqu'à apparition du grippage. On détermine alors la charge de grippage, les essais ayant été reproduits 5 fois afin d'évaluer la charge moyenne de grippage ainsi que la dispersion de mesure.

25 Chaque cylindre est caractérisé avant les essais afin de déterminer la grandeur fractale de la surface du revêtement après traitement. La dimension fractale est obtenue à partir d'un rugosimètre 3D de type confocal sans contact
 30 dont les caractéristiques sont les suivantes :

Résolution latérale	300 nm
Résolution verticale	30 nm
Débattement vertical	1 mm

Les données obtenues à l'aide du rugosimètre sont ensuite introduites dans un algorithme de calcul spécifique qui en extrait les grandeurs mathématiques nécessaires à l'obtention de la dimension fractale.

- Selon l'invention, on sélectionne les revêtements dont la surface a une
- 5 dimension fractale au moins égale à 2,6.

Les résultats obtenus sont groupés dans le Tableau I suivant et comparés, dans les mêmes conditions d'essai. A titre comparatif, des éprouvettes non traitées grippent dès le démarrage de l'essai.

Tableau I

Traitement du cylindre	Dimension fractale de la surface du revêtement (D)	Rapport Fe/S ($\pm 0,2$)	Epaisseur de couche ($\pm 1\mu\text{m}$)	Charge de grippage moyenne (daN)	Dispersion (%)
Condition 1, 15 mn à 2,8 A/dm ²	2,18	0,80	5	1 600	20
Condition 1, 15 mn. à 3,2 A/dm ²	2,23	0,81	5	1 500	20
Condition 2, 10 h à 100°C	2,30	0,80	5	1 600	20
Condition 2, 7h à 110°C	2,45	0,79	5	1 700	20
Condition 2, 5 h à 120°C	2,55	0,81	5	1 700	20
Condition 2, 3h à 130°C	2,60 Conforme à l'invention	0,80	5	4 800	5
Condition 2, 3h à 135°C	2,65 Conforme à l'invention	0,78	5	5 200	5
Condition 3, 2h à 200°C	2,71 Conforme à l'invention	0,81	5	5 000	5
Condition 3, 1h45 à 250°C	2,79 Conforme à l'invention	0,81	5	5 200	5
Condition 3, 1h30 à 280°C	2,83 Conforme à l'invention	0,79	5	5 100	5

Les pièces (cylindres) conformes à l'invention présentent une charge de grippage selon le test sur machine FAVILLE LEVALLY selon la norme ASTM-D-2670 au moins égale à environ 3000 daN.

On observe en outre que les cylindres revêtus de sulfure de fer
5 conforme à l'invention ont une charge de grippage environ 3 fois supérieure aux meilleurs résultats obtenus jusqu'alors avec du sulfure de fer peu fractal.

Par ailleurs, la dispersion des résultats est 4 fois moins grande lorsque le sulfure de fer à une grandeur (dimension) fractale supérieure à 2,6.

Exemple 2

10 Des essais ont été conduits selon la norme DIN 51350 (parties 1 à 5) sur machine dite "machine 4 billes" pour compléter les tests de grippage et vérifier l'influence du rapport Fe/S et de l'épaisseur de la couche de sulfure de fer.

Des disques en acier 15 CrMo4 cémenté trempé pour HRC 60 de diamètre 60 mm et d'épaisseur 10 mm ont été traités dans les conditions 1, 2 et
15 3 décrites dans l'Exemple 1 et une condition supplémentaire décrite ci-après :

Condition 4 : Sulfuration dans une saumure.

- T° de traitement : 100 à 130°C

- Temps d'immersion : 3 h10

- Composition de la saumure (% massique) : OH⁻ = 10,52%

20 S₂O₈²⁻ = 9,8 %

S₂O₃²⁻ = 5,74 %

Cl⁻ = 0,55 %

Na⁺ = 19,12 %

Après traitement, les pièces comportent un revêtement de sulfure de fer.

25 Les essais sont conduits dans un bain d'huile minérale pure à 60° C. Les charges de grippage moyennes et les dispersions obtenues avec 5 essais sont regroupées dans le tableau suivant. La dimension fractale de la surface du revêtement a été mesurée à l'aide du même dispositif que celui décrit à l'Exemple 1. Les résultats sont donnés dans le Tableau II.

Tableau II

Traitement	Dimension fractale de la surface du revêtement (D)	Rapport Fe/S ($\pm 0,2$)	Epaisseur de couche ($\pm 1\mu\text{m}$)	Charge de grippage moyenne (daN)	Dispersion (%)
Condition 1, 15 mn. à 2,8 A/dm ²	2,23	0,81	5	300	20
Condition 1, 15 mn. à 3,2 A/dm ²	2,65 Conforme à l'invention	0,69	5	1 700	5
Condition 2, 10 h à 100°C	2,65 Conforme à l'invention	0,78	5	1 700	5
Condition 2, 7h à 110°C	2,65 Conforme à l'invention	0,85	5	1 700	5
Condition 2, 5 h à 120°C	2,65	0,78	0,5	40	20
Condition 2, 3h à 130°C	2,65 Conforme à l'invention	0,78	1,5	1 700	5
Condition 2, 3h à 135°C	2,65 Conforme à l'invention	0,78	10	1 700	5
Condition 2, 3h à 130°C	2,65 Conforme à l'invention	0,80	15	1 700	5
Condition 2, 3h à 135°C	2,55	0,78	20	320	15

Selon l'invention, on sélectionne les revêtements parmi ceux dont la surface a une dimension fractale au moins égale à 2,6.

On constate qu'en sélectionnant en outre des pièces ayant un revêtement dont le rapport Fe/S est dans la plage 0,69 à 0,85 la charge de grippage et la dispersion ne sont pas affectées. Il en est de même pour des épaisseurs du revêtement comprises entre 1,5 et 15 μm . En revanche, une épaisseur de 0,5 μm est insuffisante pour garantir une résistance au grippage, et, pour une épaisseur de 20 μm il n'est pas possible d'obtenir du sulfure de fer de grandeur fractale au moins égale à 2,6.

10 Exemple 3

Pour caractériser la pertinence de la sélection des pièces ayant un revêtement de sulfure de fer fractal à supporter des conditions difficiles de contacts avec lubrification aléatoire, un essai de simulation a été conduit en faisant glisser deux cylindres de diamètre identique l'un contre l'autre à une vitesse de 5 m.s^{-1} sous une pression de 1200 MPa. Le contact est alimenté en huile 600 NS à 80° C (16 cSt) pendant la phase de rodage de 1 heure puis la lubrification est arrêtée. La lubrification est remise en service dès que le coefficient de frottement atteint la valeur critique de 0,085 (frottement en lubrification limite) puis est à nouveau stoppée lorsque celui-ci atteint une valeur stabilisée autour de 0,04. L'opération est ensuite répétée et le nombre de cycles avant grippage irréversible est comptabilisé.

Les cylindres ont été traités et sélectionnés dans les conditions 1, 2 et 3 décrites précédemment. La dimension fractale de la surface du revêtement de chaque cylindre a été mesurée à l'aide du dispositif décrit dans l'Exemple 1.

25 Les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau III.

Tableau III

Traitement	Dimension fractale de la surface du revêtement (D)	Rapport Fe/S ($\pm 0,2$)	Epaisseur de couche ($\pm 1\mu\text{m}$)	Nombre de cycles réalisés	Dispersion (%)
Condition 1, 15 mn à 2,8 A/dm ²	2,18	0,80	5	300	20
Condition 1, 15 mn. à 3,2 A/dm ²	2,23	0,81	5	1 700	20
Condition 2, 10 h à 100°C	2,30	0,80	5	1 700	20
Condition 2, 7h à 110°C	2,45	0,79	5	1 700	20
Condition 2, 5 h à 120°C	2,55	0,81	5	40	20
Condition 2, 3h à 130°C	2,60 Conforme à l'invention	0,80	5	1 700	5
Condition 2, 3h à 135°C	2,65 Conforme à l'invention	0,78	5	1 700	5
Condition 2, 3h à 130°C	2,71 Conforme à l'invention	0,81	5	1 700	5
Condition 2, 3h à 135°C	2,79 Conforme à l'invention	0,81	5	320	5
Condition 2, 3h à 135°C	2,83 Conforme à l'invention	0,79	5	320	5

Selon l'invention, on sélectionne les revêtements parmi ceux dont la surface a une dimension fractale au moins égale à 2,6.

Revendications

1. Procédé d'obtention d'une pièce en alliage ferreux supportant une charge
5 de grippage très élevée avec une tolérance très faible ainsi qu'un nombre de cycles élevé, consistant à déposer sur ladite pièce un revêtement de sulfure de fer ayant une épaisseur et un rapport Fe/S appropriés, caractérisé en ce que l'on sélectionne le revêtement parmi ceux dont la surface a une dimension fractale au moins égale à 2,6.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on sélectionne le revêtement parmi ceux dont la surface a une dimension fractale comprise entre 2,65 et 2,75.
3. Procédé selon l'une des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que l'on sélectionne le revêtement parmi ceux ayant une stœchiométrie
15 correspondant à un rapport Fe/S compris entre environ 0,69 et 0,85.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que l'on sélectionne le revêtement parmi ceux ayant une épaisseur inférieure à environ 15 μm .
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on sélectionne le
20 revêtement parmi ceux ayant une épaisseur inférieure à environ 6 μm .
6. Pièce obtenue selon l'une quelconque des revendications 1 à 5.



2823227

RAPPORT DE RECHERCHE PRÉLIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 600734
FR 0104580

DOCUMENTS CONSIDÉRÉS COMME PERTINENTS		Revendication(s) concernée(s)	Classement attribué à l'invention par l'INPI
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	ANTONUCCI P L ET AL: "Fractal surface characterization of chalcogenide electrodeposits" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B, ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, CH, vol. 38, no. 1, 1 mars 1996 (1996-03-01), pages 9-15, XP004017420 ISSN: 0921-5107	1,4,6	C23C30/00 C04B35/547
Y	* page 11, colonne de gauche, ligne 19-51; tableau 2 *	2	
A	* abrégé *	4,5	
Y	VAZQUEZ L ET AL: "Scanning tunneling microscopy characterization of the morphology of Fe/C multilayers grown on silicon substrates" JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, 1 JAN. 1994, USA, vol. 75, no. 1, pages 248-254, XP002177388 ISSN: 0021-8979 * abrégé * * page 254, colonne de gauche, ligne 1-20 *	2	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHÉS (Int.CL.7) C23C C25D
Date d'achèvement de la recherche		Examineur	
13 septembre 2001		Castagné, C	
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITÉS</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

2

EPO FORM 1503 12.99 (P04C14)

Rest Available Copy